

Bayerischer Forschungsverbund Katalyse
(FORKAT)

Teilprojekt A4

**Metalloxide als Katalysatoren für die selektive katalytische
Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen
(HC-SCR-DeNO_x)**

Projektleitung: Dr. P. Härter (TU München),
Dr. H.-J. Eberle (Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München)

1. Einleitung und Zielsetzung

Die SCR-DeNO_x-Technologie (SCR = Selektive katalytische Reduktion) nimmt heute in der Luftreinhaltung zur Entstickung von Kraftwerkabgasen eine Schlüsselstellung ein [1]. Bei diesem Prozeß werden Stickoxide (NO_x) bei Temperaturen zwischen 300 und 450°C vorwiegend an Katalysatoren auf Basis multinärer, TiO₂-getragener MoO₃/WO₃/V₂O₅-Kontakte zu harmlosem Stickstoff und Wasser reduziert. Als Reduktionsmittel wird bisher ausschließlich Ammoniak eingesetzt. Das Verfahren ist mit bis zu 90%-igen NO-Umsätzen zwar sehr effizient, von Nachteil sind aber der hohe Preis, die hohe Toxizität und Korrosivität von Ammoniak sowie das Auftreten einiger unerwünschter Nebenreaktionen.

Seitdem vor etwa 10 Jahren entdeckt wurde, daß sich Stickoxide auch mit den billigeren, ökologisch unbedenklicheren und leichter zu handhabenden Kohlenwasserstoffen selektiv reduzieren lassen [2-4], hat man die Vorteile, die sich durch Einsatz dieser Substanzklasse ergeben, zunehmend erkannt [5,6]. Bisher mangelt es aber an ausreichend aktiven Katalysatoren, die auch in Gegenwart von Wasser und Schwefeldioxid eine den technischen Erfordernissen genügende Standzeit aufweisen. Die Nutzung von (metallausgetauschten) Zeolithen ist wegen ihrer raschen Aktivitätsabnahme unter hydrothermalen Bedingungen (ca. 6-18% H₂O, bis 500°C) technisch nicht möglich.

Unser im Rahmen dieses FORKAT-Forschungsprojektes gestecktes Ziel ist deshalb, neuartige und leistungsfähige Katalysatoren auf der Basis von Metalloxiden zu entwickeln, die obige Schwachpunkte der zeolithischen Materialien nicht aufweisen. Besonderes Augenmerk sollte neben der möglichst hohen Aktivität der Katalysatoren auch auf eine möglichst hohe N₂-Selektivität (≥ 99%) der Reaktion gerichtet werden. Im Rahmen eines Katalysatorscreenings sollten zuerst die katalytischen Aktivitäten schrittweise an die eines literaturbekannten Standards (hier: Cu-ZSM-5) mit Propen als Reduktionsmittel herangeführt werden, später ist aber der Wechsel auf weniger reaktive und preiswertere Kohlenwasserstoffe (Propan/Butan, Methan) geplant. Abschließend ist an Tests unter technischen Bedingungen (mit H₂O, SO₂) und der Aufbau einer Pilotanlage gedacht.

Ein weiterer Punkt im Arbeitsprogramm beinhaltet die Verbesserung der Synthese von hochoberflächigem, mesoporösem Titandioxid.

2. Bisherige Ergebnisse

Entsprechend unserem Zeitplan haben wir uns seit Beginn der 1. Projektphase vorwiegend der Herstellung und dem katalytischen Screening von geträgerten Metalloxiden bzw. Edelmetallen gewidmet sowie grundlegende mechanistische Untersuchungen zur Oberflächenchemie von Titandioxid durchgeführt. Weiterhin wurden Studien zur Optimierung der Darstellung von mesoporösem Titandioxid begonnen.

2.1 Katalysatorscreening

2.1.1 Edelmetallkatalysatoren (EdM = Ag, Au, Pt, Rh, Ru, Pd; Träger: TiO₂-(45))

Aufbauend auf den Ergebnissen der Vorarbeiten mit reinen Trägeroxiden (s. Antrag), aus denen Titandioxid als hoch SCR-aktiv hervorging, wurden auf Basis dieses Trägers eine Reihe verschiedener Edelmetallkatalysatoren (Edelmetallgehalt: 0,8 Ma-%, Abk. EdM/T) hergestellt und unter genau definierten Bedingungen (1000 ppm NO, C₃H₆, 5% O₂, GHSV=10.000 h⁻¹) hinsichtlich ihres DeNO_x-Potentials untersucht.

Die SCR-Aktivitäten sowie die N₂/N₂O-Produktverteilung der Edelmetall/TiO₂-Kontakte sind in Abb. 1 zu sehen. Wie man erkennen kann, zeigen sämtliche Katalysatoren eine gegenüber undotiertem TiO₂ (X_{NOx}=25%) mehr oder weniger starke Steigerung der Stickoxidumsätze. Die erreichten Werte hängen sehr stark von der Art des Edelmetalls ab und liegen zwischen

27% (Ru/Ti) und 62% (Pt/Ti). Gerade Platin erwies sich hier als höchst aktiv, die damit erzielten Umsätze liegen aber noch unterhalb der des Standardkatalysators Cu-ZSM-5. Mit der Verbesserung der Aktivitäten gegenüber dem Trägeroxid verschiebt sich jedoch das Produktverhältnis zugunsten von unerwünschtem N_2O . So ergab die Analyse der Reaktionsprodukte, daß N_2 und N_2O zu etwa gleichen Teilen gebildet wurde. Die einzige Ausnahme bildet das System Gold/Titandioxid (Au/Ti), das sowohl hinsichtlich der SCR-Aktivität ($X_{NOx} = 33\%$) als der N_2 -Selektivität ($S_{N_2} = 98\%$) sehr interessante Eigenschaften aufweist.

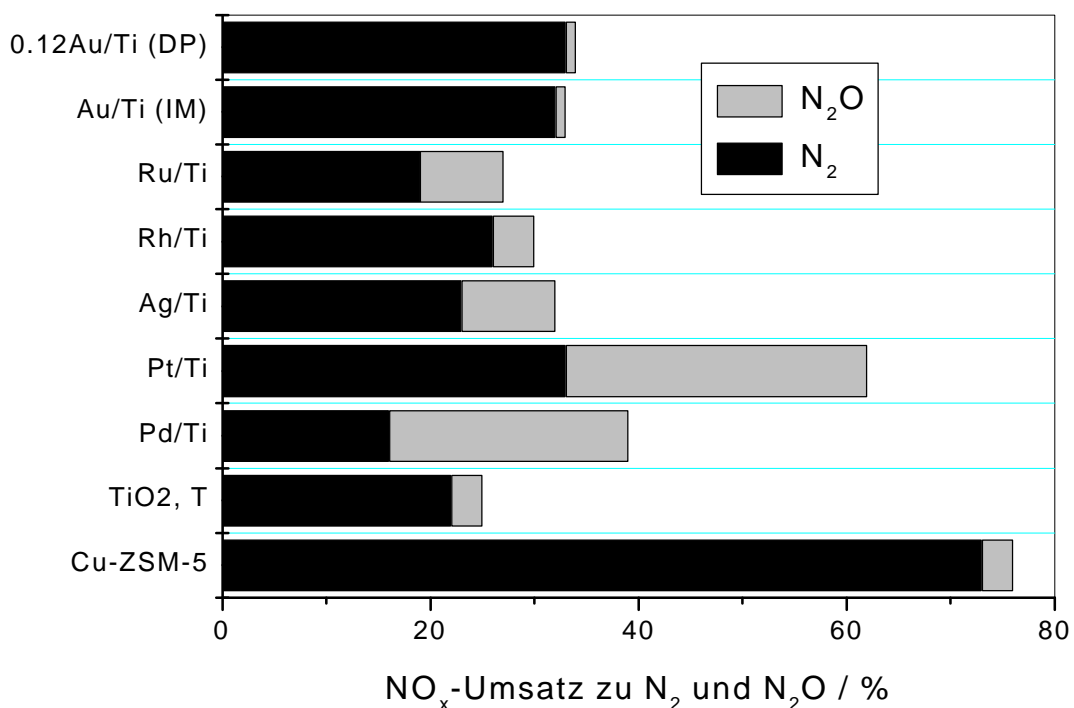


Abb. 1. SCR-Aktivitäten und Produktverteilung der NO-Reduktion zu N_2 und N_2O von Edelmetallkatalysatoren. Abk.: T = Titandioxid; IM = Imprägnierung; DP = Deposition-Präzipitation.

Aufgrund der hohen N_2 -Selektivität von Au/Ti wurde genauer untersucht, wie sich die Art der Präparation auf deren Eigenschaften auswirkt. Dazu wurde statt des oben angewandten Verfahrens der wäßrigen Imprägnierung (IM) mit $HAuCl_4$ das Metall in hochdisperser Form mittels Abscheiden und Präzipitation (DP) von $Au(OH)_3$ auf den Träger aufgebracht. Dieses Verfahren stellte bereits bei Al_2O_3 als Träger seine Leistungsfähigkeit unter Beweis [7] und konnte von uns erfolgreich auf TiO_2 übertragen werden. Der Vorteil dieser Methode ist die

Generierung sehr kleiner Goldpartikel, die es ermöglichen, den Goldgehalt bei gleichem katalytischen Ergebnis um nahezu ein Siebtel (!) abzusinken (0,8 Ma-% vs. 0,12 Ma-%), was trotz des höheren präparativen Aufwandes von nicht zu unterschätzendem wirtschaftlichen Interesse ist.

2.1.2 Metalloxid-Platin Katalysatoren des Typs EdM-Pt/TiO₂ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)

Wegen der ausgezeichneten SCR-Aktivität von TiO₂-geträgertem Platin wurde im folgenden untersucht, wie sich der Zusatz von Übergangsmetallhaltigen Promotoren im Hinblick auf die katalytischen Aktivitäten auswirkt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Abb. 2 zu sehen. Daraus geht hervor, daß mit Ausnahme von Cu die verschiedenen Metalloxide (Co, Ni, Pt, Cr, Fe, Mn) positive Promotoren für das binäre System Pt/Ti sind. Die Leistungsfähigkeit von mit diesen Elementen dotiertem Pt/Ti konnte vor allem mit Ni erheblich gesteigert werden, so daß sich erstmals Umsätze ergeben, die mit Cu-ZSM-5 vergleichbar sind. Problematisch ist aber noch die zu geringe Selektivität (ca. 43%) dieses Katalysators.

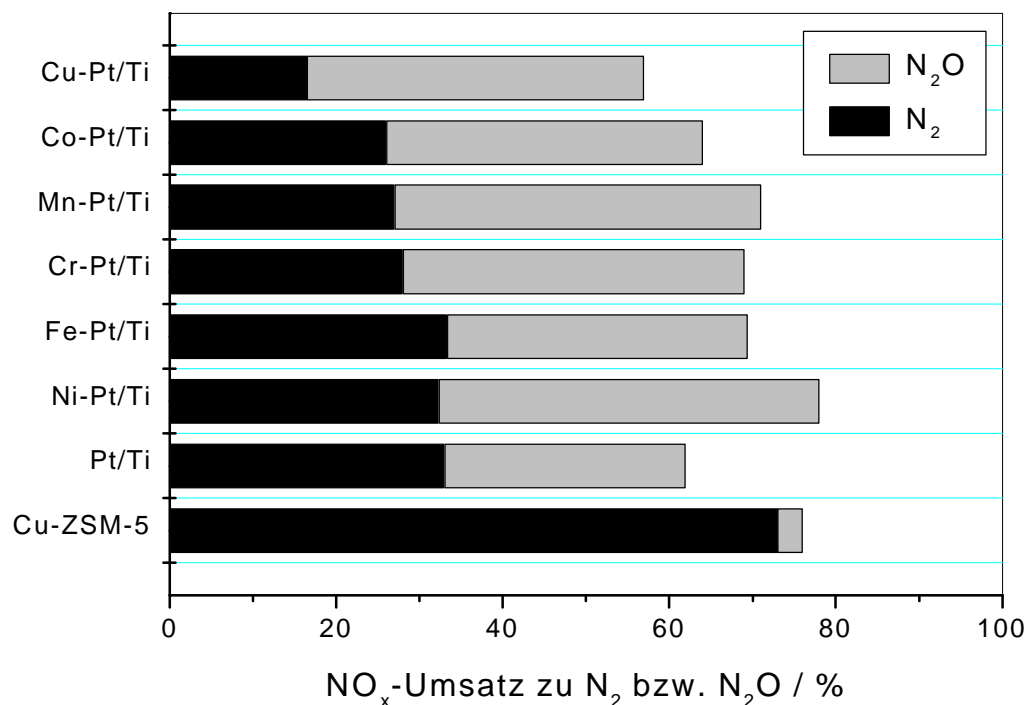


Abb. 2. Übergangsmetallhaltige Promotoren für das System Pt/TiO₂. Die Katalysatoren enthalten jeweils 4 Ma-% der o.g. Übergangsmetalle und 0,8 Ma-% Pt und wurden durch wäßrige Imprägnierung (IM) von TiO₂ hergestellt.

Interessant ist die Beobachtung, daß sich die N_2 -Selektivitäten der Proben nur wenig von der Art des zugesetzten Promotors ändern. Dies läßt darauf schließen, daß die SCR-Reaktion bei allen Katalysatoren primär nach dem gleichen Mechanismus abläuft, was durch Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten bestätigt werden konnte. Auf welche Art und Weise (Redoxchemie, Dispersion von Pt, Partikelgröße etc.) die unterschiedlichen Promotoren in die SCR-Reaktion eingreifen, ist zur Zeit noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

2.2 Die katalytische Reduktion von NO bei Raumtemperatur über TiO_2

Die vorausgegangenen Experimente haben gezeigt, daß das Grundproblem vieler $DeNO_x$ -Katalysatoren - wie so oft bei katalytischen Prozessen - weniger in der zu geringen Aktivität als in der ungenügenden Selektivität besteht. Diese Erkenntnis hat uns veranlaßt, die auf der Oberfläche ablaufenden Vorgänge, die bei der Reduktion von NO zu N_2/N_2O führen, am Beispiel von Titandioxid näher zu beleuchten [8]. Im Zentrum stand die Fragestellung, warum beim Überleiten von C_3H_6 , NO und O_2 über TiO_2 (bei Raumtemperatur!) nicht wie erwartet, N_2O neben N_2 als Produkt auftrat, sondern ausschließlich N_2O gebildet wird (siehe Abb.3).

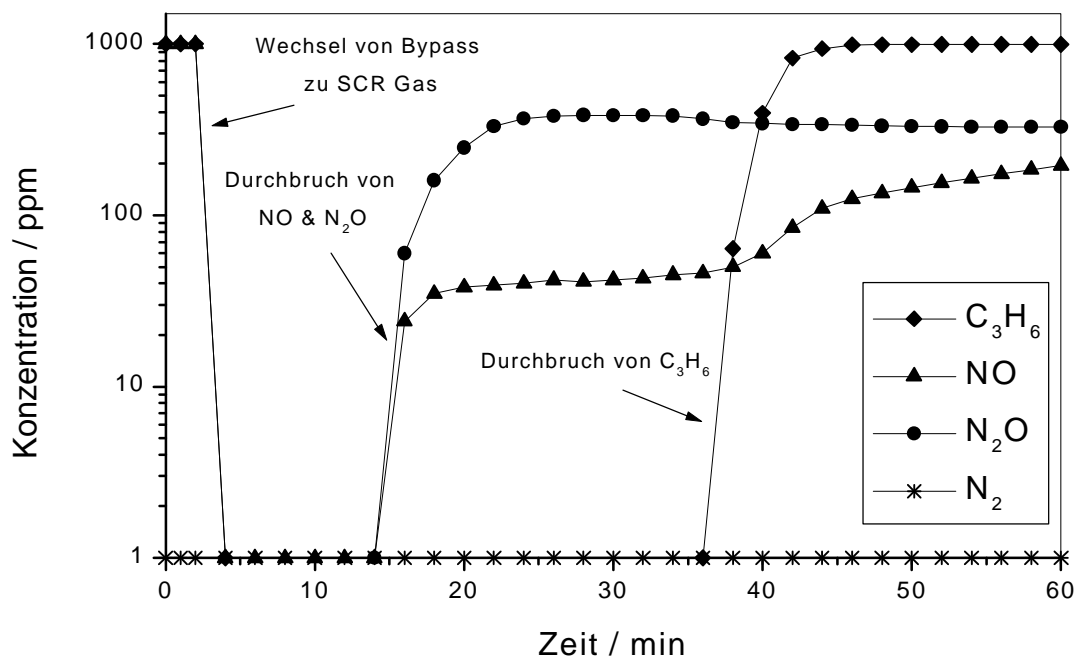


Abb. 3. Katalytische Reduktion von NO zu N_2O über TiO_2 .

Wir haben im folgenden zuerst untersucht, welche Rolle Sauerstoff in der NO-Reduktion spielt und festgestellt, daß in Abwesenheit von O₂ weder N₂O noch N₂ gebildet wird, d.h. O₂ besitzt offenbar die Fähigkeit, entweder C₃H₆ oder NO zu aktivieren und auf diese Weise eine reaktivere Spezies zu bilden.

Durch verschiedene gepulste Experimente konnten wir kürzlich nachweisen, daß durch Reaktion von coadsorbiertem Propen und Sauerstoff auf der TiO₂-Oberfläche eine {C_xH_yO_z}-Spezies erzeugt wird, die bei nachfolgender Addition von NO zur N₂O-Bildung führt. Wir schließen aus den vorliegenden Daten, daß der Bildung von N₂O eine Aktivierung von Propen durch Sauerstoff vorausgeht. Eine genaue Identifizierung dieser C-haltigen Verbindung ist bisher noch nicht gelungen, entsprechende IR- und ESR-spektroskopische Experimente, die darüber Aufschluß geben sollen, werden derzeit unternommen. Auf welchem Weg letztlich durch Reaktion von NO mit dieser Spezies N₂O entsteht, ist noch Gegenstand weiterer Tests.

Insgesamt erhoffen wir uns bei Kenntnis des Reaktionsmechanismus auch Rückschlüsse auf das Verhalten von DeNO_x-Katalysatoren unter Prozeßbedingungen (bei 300-500 °C) ziehen zu können, die es uns später ermöglichen sollen, die N₂O-Bildung gezielt zu unterdrücken.

2.3 Untersuchungen zu mesoporösem Titandioxid

Die Erhöhung der Oberfläche heterogener Katalysatoren spielt bei Prozessen, die mit großen Raumgeschwindigkeiten betrieben werden, eine maßgebliche Rolle bei der Umsatzmaximierung. In der ersten Phase des Projektes sollten daher parallel zu den katalytischen Untersuchungen Experimente begonnen werden, die auf eine Optimierung der von Ying et al. [9,10] beschriebenen Darstellung von mesoporösem Titandioxid abzielen. Neueste Arbeiten [11] zur Natur der von Ying beschriebenen mesoporösen Metalloxide zeigen jedoch, daß diese vermutlich lamellare Strukturen aufweisen und nur scheinbar eine hexagonale Fernordnung aufweisen. Dies unterstreicht den großen Bedarf an grundlegenden Untersuchungen zu Bildung großporiger Metalloxide und insbesondere von Titandioxid.

Wir haben daher begonnen, die Bildung von Nioboxid und Titandioxid, wie sie von Ying et al. [9,10] beschrieben wurde, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Nach dem für Nb₂O₅ im Detail diskutierten Mechanismus, wird als entscheidender Reaktionsschritt zunächst eine Koordination des neutralen Tensids an den entsprechenden Alkoxid-Komplex formuliert (s. Abb. 4). Dies ist für Niob einsichtig, denn Nb(OCH₂CH₃)₅ liegt wegen der

großen Tendenz zur Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationssphäre als zweikerniger Komplex vor (**1**). Das neutrale Tensid-Amin muß demnach in der Lage sein, die dinucleare Spezies zu spalten, um einen einkernigen, oktaedrischen Komplex zu bilden. Wir haben uns entschlossen, die ersten NMR-Untersuchungen mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit Niob(V)-alkoxiden zu beginnen und die so gewonnenen Daten auf Titanalkoxide zu übertragen.

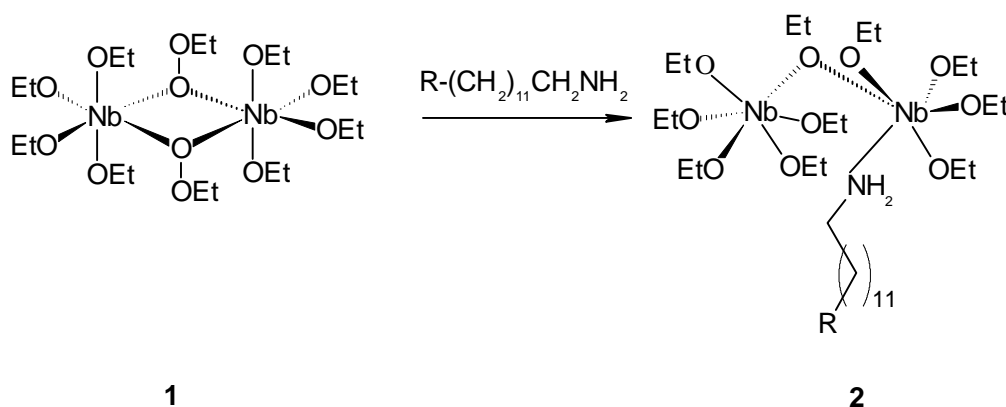


Abb. 4. Von Ying et al. [10] vorgeschlagene Struktur bei der Koordination eines aliphatischen Neutralamins an Niob(V)-ethoxid (**1**).

Es ist zu erwarten, daß bei der Koordination des Amins an $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$ das Niobalkoxid das zur NH_2 -Gruppe α -ständige ^{13}C -Atom eine Tieffeldverschiebung aufweist. Abbildung 5 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur im Bereich des α -C-Atoms. Die chemische Verschiebung von 42 ppm ist identisch mit der Verschiebung des freien Amins und gibt daher keine Hinweise auf eine Koordination des Amins an den Niob-Komplex. Nimmt man das Spektrum aber bei -20°C auf, so tritt neben dem Signal für das freie Amin ein weiteres Signal bei tieferem Feld auf und die Signale erscheinen verbreitert. Bei -40°C erhält man wieder ein einzelnes Signal. Dieses Verhalten kann dahingehend interpretiert werden, daß offensichtlich ein Gleichgewicht besteht zwischen $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$ und dem freien Amin auf der einen Seite und einem Nb-Komplex mit koordiniertem Amin auf der anderen Seite. Bei Raumtemperatur liegt dieses Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. Bei tiefen Temperaturen wird das Gleichgewicht in Richtung der Koordination des Amins an die Niob-Spezies hin verschoben. Die durchgeführten Experimente haben eindrucksvoll gezeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Koordination von neutralen Tensiden wie Aminen an lewisacide Übergangsmetallkomplexe zu detektieren.

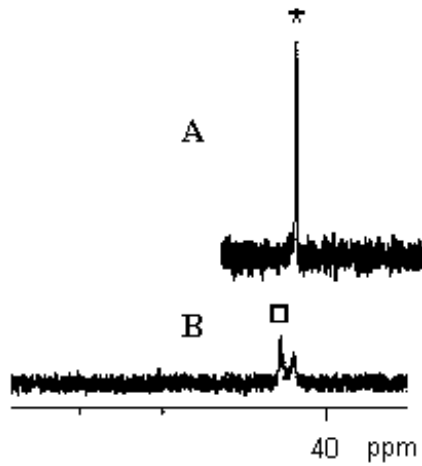


Abb. 5. ^{13}C -NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung von $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$ mit Dodecylamin bei Raumtemperatur (**A**) und -20°C (**B**), * Signal für das α -C-Atom des freien Amins, □ Signal für das α -C-Atom des koordinierten Amins.

Auf Basis dieser Ergebnisse haben wir das uns eigentlich interessierende System, nämlich $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (**3**) / Dodecylamin, mit derselben Methode untersucht. Wie sich herausstellte, wird hier bei Raumtemperatur, wie auch bei tiefen Temperaturen, keine Koordination des Amins gefunden (Abb. 6).

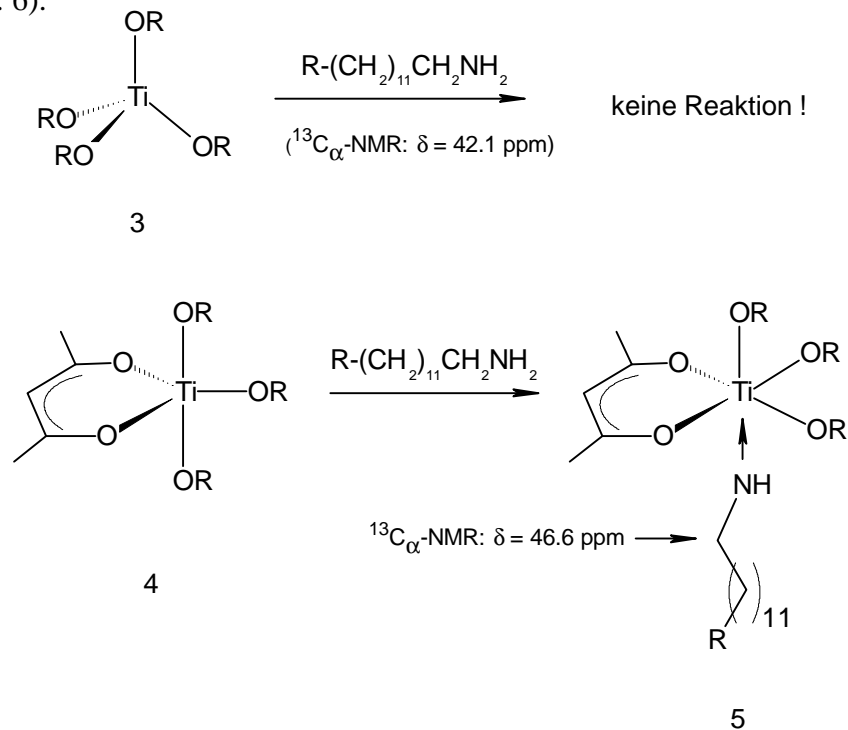


Abb. 6. ^{13}C -NMR-spektroskopischer Beweis für die Koordinierung von Dodecylamin an das 5-fach koordinierte $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{acac})$ (**4**). Im Gegensatz dazu findet keine Reaktion des Amins mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (**3**) statt.

Behandelt man dagegen $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ vor der Zugabe des Amins mit einem Äquivalent Acetylaceton und erzeugt so in situ $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{acac})$ (**4**), so findet man ebenfalls bei tieferem Feld ein zweites Aminosignal, wobei die Tieffeldverschiebung deutlich stärker ausfällt (Abb. 7). Das Auftreten dieses zweiten Signals bleibt auch bei 60°C bestehen. Dies deutet darauf hin, daß im Vergleich zum Niob-System $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{acac})$ einen größeren lewissauren Charakter aufweist, wobei gleichzeitig aber offensichtlich keine Dimerisierung als Konkurrenzreaktion aufzutreten scheint, sondern die Koordination des Amins an den Komplex stabilisiert ist.

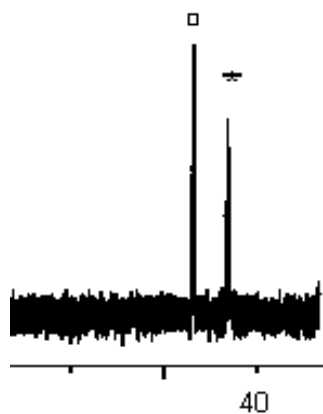


Abb. 7. ^{13}C -NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung aus $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{Me}_2)_3(\text{acetylacetonat})/\text{Dodecylamin}$ bei 60°C ohne Lösungsmittel (auf CDCl_3 geeicht); Signal des α -C-Atoms des koordinierten Amins, * Signal des α -C-Atoms des freien Amins.

Parallel zu diesen NMR-spektroskopischen Arbeiten haben wir die Umsetzung der Systeme $\text{Ti}(\text{OiPr})_4/\text{primäres Amin}$ zu TiO_2 untersucht. Folgt man den Vorschriften von Ying et al. [10], wie sie für das oben erwähnte Niob-System angegeben wurden, so erhält man sowohl nach Hydrolyse und Trocknung bei 200°C , als auch nach Entfernen des Amins mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und Trocknung nur amorphe Materialien. Nach diesen Vorschriften wird mit Wasser direkt hydrolysiert. Läßt man jedoch das Wasser eindiffundieren, so erhält man nach dem Trocknen und vor der Entfernung des Amins ein Material, das im Röntgenpulverdiffraktogramm eine

gewisse Kristallinität aufweist (Abb. 8). Nach dem Entfernen des Amins mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wird jedoch wieder nur eine amorphe Phase gefunden.

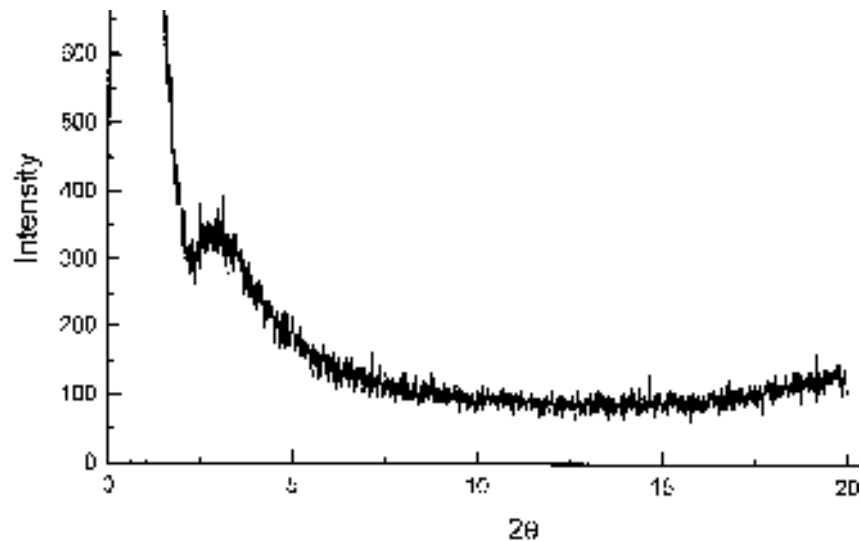


Abb. 8: Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD) von TiO_2 , das aus $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ / Dodecylamin durch Eindiffusion von H_2O , Trocknung und vor Entfernen des Amins mit Säure erhalten wurde.

3. Ausblick

Die weiteren Untersuchungen werden sich, wie bereits unter 2.3 erwähnt, vorwiegend mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der NO-Reduktion über Titandioxid beschäftigen. Dazu ist der Aufbau einer *in-situ* IR/ESR-Apparatur nötig. Von der Kenntnis der chemischen Abläufe erwarten wir uns tiefere Einblicke in die Oberflächenchemie von Titandioxid, die uns helfen sollen, das auftretende Problem der zu geringen N_2 -Selektivitäten vieler DeNO_x -Katalysatoren besser zu verstehen und später zu beheben.

Weiterhin ist geplant, die häufig beobachteten Unterschiede der SCR-Aktivitäten von Titandioxid unterschiedlicher Hersteller zu untersuchen. Unter Benutzung verschiedener physikalisch-chemischer Hilfsmittel (Elementaranalyse, Temperaturprogrammierte Methoden, optische Spektroskopie etc.) soll die Ursache dieser Sortenabhängigkeit geklärt werden und anschließend durch Dotieren bzw. Modifizieren der Oberfläche eine weitere Steigerung der Aktivitäten erreichen werden.

Ein weiterer Arbeitspunkt wird sich mit der gezielten Hydrolyse von Titanalkoxid/Tensid-Systemen zum Aufbau großporiger TiO₂-Materialien beschäftigen. Hier werden wir zunächst den möglichen Einfluß des mit Acetylacetonat modifizierten Titanalkoxids untersuchen. Hier muß insbesondere, die von Ying et al. [12] publizierte Route mit langkettigen, aliphatischen Phosphattensiden erneut aufgegriffen werden. Weiterhin ist die Entfernung der Tenside durch Säure systematisch zu untersuchen. Möglicherweise lassen sich im Vorfeld der Säurebehandlung strukturerhaltende Hilfsreagenzien mit Erfolg einführen.

4. Literatur

- [1] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* **1988**, 2, 369.
- [2] M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yuu, N. Mizuno, *Appl. Catal. B* **1991**, 69, L15.
- [3] S. Sato, Y. Yuu, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal. B* **1991**, 70, L1.
- [4] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe (SAE Paper 900496), **1990**.
- [5] M. Iwamoto, H. Yahiro, H. Hamada, T. Inui, S. Iwamoto, S. Kojo, S. Shimizu, T. Hirabayashi, *Catal. Today* **1994**, 22, 1.
- [6] M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 208.
- [7] A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *Appl. Catal. B: Environmental* **1997**, 12, 81.
- [8] T. Bog, J. A. Nickl, H.-J. Eberle, J. Zühlke, P. Härter, W. A. Herrmann, *Catal. Lett.* **1999**, zur Publikation angenommen.
- [9] D. A. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874.
- [10] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126.
- [11] R. L. Putnam, N. Nakagawa, K. M. McGrath, N. Yao, I. A. aksay, S. M. Gruner, A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2690.
- [12] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2202.